

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-166538

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 2000-090219

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.03.2000

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO
FUKUSHIMA HAJIME

(30)Priority

Priority number : 11095648 Priority date : 02.04.1999 Priority country : JP
11278619 30.09.1999 JP

(54) DRY TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry toner having excellent powder fluidity and transfer property when the toner is prepared into a small particle size, and having excellent storage property against heat, low temperature fixing property and hot offset resistance.

SOLUTION: In the dry toner consisting of a toner binder and a coloring agent, the Wadell's practical spherical degree of the resin toner is 0.90 to 1.00, and the toner binder consists of a high mol.wt. condensed resin (A) and a low mol.wt. condensed resin (B). The ratio (MnA/MnB) of the number average mol.wt. (MnA) of the resin (A) to the number average mol.wt. (MnB) of the resin (B) is ≥ 1.6 . The ratio (MwA/MwB) of the weight average mol.wt. (MwA) of the resin (A) to the weight average mol.wt. (MwB) of the resin (B) is ≥ 2 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3393844

[Date of registration] 31.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-019701

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.10.2002

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-166538

(P2001-166538A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1 2 H 0 0 5
9/09			3 3 1
			3 3 3
			3 6 1
			3 8 1
		審査請求 有	請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-90219(P2000-90219)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000.3.29)

(31)優先権主張番号 特願平11-95648

(32)優先日 平成11年4月2日(1999.4.2)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平11-278619

(32)優先日 平成11年9月30日(1999.9.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA15 AA21 AB03 CA07

CA08 CA09 CA21 CA23 DA04

DA06 EA03 EA06 EA07 FB02

(54)【発明の名称】 乾式トナー

(57)【要約】

【課題】 小粒径とした場合に粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーを提供する。

【解決手段】 トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該樹脂トナーのW a d e l lの実用球形度が0.90~1.00であり、該トナーバインダーが高分子量の縮合系樹脂(A)と低分子量の縮合系樹脂(B)からなり、該樹脂(A)の数平均分子量(MnA)と該樹脂(B)の数平均分子量(MnB)との比(MnA/MnB)が1.6以上であり、かつ該樹脂(A)の重量平均分子量(MwA)と該樹脂(B)の重量平均分子量(MwB)との比(MwA/MwB)が2以上であることを特徴とする乾式トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該樹脂トナーの W a d e l l の実用球形度が 0.90～1.00 であり、該トナーバインダーが高分子量の縮合系樹脂 (A) と低分子量の縮合系樹脂 (B) からなり、該樹脂 (A) の数平均分子量 (MnA) と該樹脂 (B) の数平均分子量 (MnB) との比 (MnA/MnB) が 1.6 以上であり、かつ該樹脂 (A) の重量平均分子量 (MwA) と該樹脂 (B) の重量平均分子量 (MwB) との比 (MwA/MwB) が 2 以上であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 ゲル濾過クロマトグラフ法 (GPC) で測定した分子量分布において、該トナーバインダーが少なくとも 2 つのピークを有するものである請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 3】 該トナーバインダーの測定周波数 20 Hz における貯蔵弾性率が 10000 dyne/cm² となる温度 (TG') と粘性が 1000 ポイズとなる温度 (T_η) の差 (TG' - T_η) が 0℃ 以上である請求項 1 又は 2 記載の乾式トナー。

【請求項 4】 該トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) が 35～85℃ である請求項 1～3 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 5】 該樹脂 (A) の S P 値 (SPA) と該樹脂 (B) の S P 値 (SPB) との差 (SPA-SPB) が 0.1 以上である請求項 1～4 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 6】 該樹脂 (A) の数平均分子量 (MnA) が 5000 以上である請求項 1～5 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 7】 該樹脂 (A) と該樹脂 (B) の重量比が 5/95～60/40 である請求項 1～6 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 8】 該樹脂 (A) および該樹脂 (B) が、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレアおよびエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1～7 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 9】 該樹脂 (A) および該樹脂 (B) がポリオールとポリカルボン酸との重縮合物からなるポリエステルである請求項 8 記載の乾式トナー。

【請求項 10】 該トナーが、トナー材料の水系媒体中の分散物から形成された粒子である請求項 1～9 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 11】 該分散物が、有機分散剤を用いるものである請求項 10 記載の乾式トナー。

【請求項 12】 該有機分散剤が、水溶性高分子、界面活性剤の群から選ばれる 1 種以上のものである請求項 11 記載の乾式トナー。

【請求項 13】 着色剤が、シアン、マゼンダ、イエローの染料からなる群から選ばれる着色剤である請求項 1

～12 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 14】 請求項 1～12 のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項 15】 熱定着用乾式トナーとして用いられる請求項 1～14 のいずれか記載の乾式トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題 (ホットオフセット) が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く (耐ホットオフセット性)、かつ定着温度が低い (低温定着性) トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要ことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP (オーバーヘッドプロジェクター) 用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけ OHP においては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。一方、近年、高画質化、解像度の向上のためにトナーの小粒径化のニーズが強まっている。しかし、従来の混練粉碎トナーはその形状が不定型であるために、小粒径とした場合に粉体流動性が不十分となり、トナーの現像装置への供給が困難になるとともに、転写性が悪化する問題が生じる。

【0003】 上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステ

109825号公報)、②ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの(特公平7-101318号公報)などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したものの(特開平7-56390号公報)が提案されている。

【0004】さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー(特開平9-43909号公報)、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー(特開平9-34167号公報)が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。④に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるが、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーも粉体流動性、転写性の改善効果は見られるが、低温定着性では④より優れるが、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不要にできるものではない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れた乾式トナーの提供にある。また、本発明の目的は、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーの提供にある。さらに、本発明の目的は、フルカラー複写機などに用いた場合において、画像の光沢性に優れた乾式トナーの提供にある。さらに、本発明の目的は、熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーの提供にある。上記目的を達成するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、トナーバインダーおよび着色剤からなる乾式トナーにおいて、該トナーのWadellの実用球形度が0.90～1.00であり、該トナーバインダーが高分子量の縮合系樹脂(A)と低分子量の縮合系樹脂(B)からなり、該樹脂(A)の数平均分子量(MnA)と該樹脂(B)の数平均分子量(MnB)との比(MnA/MnB)が

1.6以上であり、かつ該樹脂(A)の重量平均分子量

(MwA)と該樹脂(B)の重量平均分子量(MwB)との比(MwA/MwB)が2以上であることを特徴とする乾式トナーである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明において、Wadellの実用球形度とは、(粒子の投影面積に等しい円の直径)÷(粒子の投影像に外接する最小円の直径)で表される値であり、トナー粒子を電子顕微鏡観察することで測定できる。Wadellの実用球形度は、通常0.90～1.00、好ましくは0.95～1.00、さらに好ましくは0.98～1.00である。本発明においては、全トナー粒子個々の実用球形度が上記の範囲である必要はなく、個数平均として上記範囲内であればよい。個数平均は、得られたトナー粒子のうち、ランダムに約20個を取り出し、測定した値から算出される。また、トナーの粒径は、中位径(d50)が通常2～20μm、好ましくは3～10μmである。

【0008】トナーバインダーを構成する高分子量の縮合系樹脂(A)および低分子量の縮合系樹脂(B)としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリエステル、ポリウレタンおよびエポキシ樹脂であり、特に好ましいものは、ポリエステルである。

【0009】ポリエステルとしては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物などが挙げられる。ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。混合物の比率は、(1-1)と(1-2)のモル比で、通常100/0～100/20、好ましくは100/0～100/10である。ジオール(1-1)としては、炭素数2～18のアルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ドデカンジオールなど);炭素数4～1000のアルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど);炭素数5～18の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど);炭素数12～23のビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど);上記脂環式ジオールまたはビスフェノール類の炭素数2～18のアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド、α-オレフィンオキシサイドなど)付加物(付加モル数は2～20)な

どが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2~12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類の炭素数 2~18 のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類（特にビスフェノール A）のアルキレンオキサイド付加物（特にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの 2~3 モル付加物）、およびこれと炭素数 2~12 のアルキレングリコール（特にエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール）との併用である。併用の場合の比率は、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が、通常 30 モル%以上、好ましくは 50 モル%以上、特に好ましくは 70 モル%以上である。3 価以上のポリオール（1-2）としては、3~8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3 価~8 価またはそれ以上のフェノール類（トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記 3 価以上のポリフェノール類の炭素数 2~18 のアルキレンオキサイド付加物（付加モル数は 2~20）などが挙げられる。

【0010】ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および 3 価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。混合物の比率は、（2-1）と（2-2）のモル比で、通常 100/0~100/20、好ましくは 100/0~100/10 である。ジカルボン酸（2-1）としては、炭素数 2~20 のアルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4~20 のアルキレンジカルボン酸（特にアジピン酸およびドデセニルコハク酸）、炭素数 4~20 のアルケニレンジカルボン酸（特にマレイン酸およびフマル酸）および炭素数 8~20 の芳香族ジカルボン酸（特にイソフタル酸およびテレフタル酸）である。3 価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数 9~20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0011】ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]のモル比[OH]/[COOH]として、通常 2/1~1/2、好ましくは 1.5/1~1/1.5、さらに好まし

くは 1.3/1~1/1.3 である。本発明のポリエステルは、ポリカルボン酸とポリオールとを、テトラブトキシタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、脱水縮合することによって得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。

【0012】本発明における高分子量のポリエステル（A）としては、ウレタン結合および/またはウレア結合で変性されたポリエステルが好ましい。このウレタン結合および/またはウレア結合で変性されたポリエステルのうち、ウレタン結合で変性されたポリエステルとしては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ水酸基を有するポリエステルと、ポリイソシアネート（3）との反応物などが挙げられる。（1）と（2）の重縮合物に水酸基を含有させる方法としては、（2）中のカルボキシル基よりも（1）中の水酸基のモル数を過剰に反応させることなどが挙げられる。

【0013】ポリオール（1）としては、前記のジオール（1-1）および 3 価以上のポリオール（1-2）などが挙げられ、ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および 3 価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられる。ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の等量比[OH]/[COOH]として、通常 2/1~1/1、好ましくは 1.5/1~1/1、さらに好ましくは 1.3/1~1.02/1 である。水酸基を有するポリエステルの数平均分子量は、通常 1000~20000、好ましくは、1500~15000、特に好ましくは 2000~10000 である。重量平均分子量は、通常 2000~50000、好ましくは、3000~30000、特に好ましくは 4000~20000 である。水酸基を有するポリエステルの水酸基価は、通常 5~120、好ましくは 7~70、特に好ましくは 10~60 である。酸価は、通常 10 以下、好ましくは 5 以下、特に好ましくは 2 以下である。

【0014】ポリイソシアネート（3）としては、炭素数（NCO 基中の炭素を除く、以下同様）6~20 の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 2~18 の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 4~15 の脂環式ポリイソシアネート、炭素数 8~15 の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-および/または 1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または 2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製 TDI、2, 4'-および/または 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

10

20

30

40

50

(MDI)、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物;ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルホルソニルイソシアネートなどが挙げられる。

【0015】上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0016】上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0017】上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などが挙げられる。また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用〕が含まれる。これらのうちで好ましいものは炭素数6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。また、水酸基を有するポリエステルとポリイソシアネート(3)を反応する際に、さらに他のポリオールを併用することもできる。ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルと他のポリオールの合計[OH]の等量比[NCO]/[OH]として、通

常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.

5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。

【0018】ウレタン結合で変性されたポリエステルは以下の方法などで製造できる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで50~140℃にて、これにポリイソシアネート(3)および必要によりポリオールを反応させ、ウレタン結合で変性されたポリエステルを得る。

(3)を反応させる際に、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど);ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど);エステル類(酢酸エチルなど);アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。

【0019】ウレア結合で変性されたポリエステルとしては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(a)とアミン類(b)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(a)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素含有基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素含有基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、カルボキシル基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。アルコール性水酸基を有するポリエステルは、前述のウレタン結合で変性されたポリエステルの場合と同様にポリオールを過剰に用いることで得られる。また、カルボキシル基を有するポリエステルは、逆にポリカルボン酸を過剰に用いることで得られる。ポリオール

(1)、ポリカルボン酸(2)、ポリイソシアネート(3)としては、前記ウレタン結合で変成されたポリエステルと同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の等量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。NCO含量(NCO当量)は、通常500~10000、好ましくは、700~8000、特に好ましくは1000~5000である。

【0020】アミン類(b)としては、ジアミン(b1)、3~6価またはそれ以上のポリアミン(b2)、アミノアルコール(b3)、アミノメルカプタン(b4)、アミノ酸(b5)、およびb1~b5のアミノ基

をブロックしたもの (b 6) などが挙げられる。ジアミン (b 1) としては、炭素数 6~23 の芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 炭素数 5~20 の脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および炭素数 2~18 の脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3~6 価またはそれ以上のポリアミン (b 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (b 3) としては、炭素数 2~12 のものが挙げられ、具体例としてはエタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (b 4) としては、炭素数 2~12 のものが挙げられ、具体例としてはアミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (b 5) としては、炭素数 2~12 のものが挙げられ、具体例としてはアミノプロピオン酸、アミノカブロン酸などが挙げられる。b 1~b 5 のアミノ基をブロックしたもの (b 6) としては、前記 b 1~b 5 のアミン類と炭素数 3~8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (b) のうち好ましいものは、(b 1) (特に 4, 4' ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよびエチレンジアミン) および (b 1) と少量の (b 2) (特にジエチレントリアミン) の混合物である。さらに好ましくは、これらアミンのアミノ基をブロックしたものである。混合物の比率は、(b 1) と (b 2) のモル比で、通常 100/0~100/10、好ましくは 100/0~100/5 である。

【0021】さらに、必要により反応停止剤を用いてウレア変性ポリエステル分子の分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。アミン類 (b) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (a) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (b) 中のアミノ基 [NHx] の等量比 [NCO]/[NHx] として、通常 1/2~2/1、好ましくは 1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは 1.2/1~1/1.2 である。

【0022】本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合とウレタン結合の比は、通常 10/0~1/9 であり、好ましくは 8/2~2/8、さらに好ましくは、6/4~3/7 である。ウレア結合で変性されたポリエステルは以下の方法などで

製造できる。前記と同様に、水酸基を有するポリエステルを得、次いで 40~140℃にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマーを得る。これにアミン類 (又はそのブロックしたもの) を 0~140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。上記反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0023】本発明におけるポリウレタンとしては、ポリオール (1) とポリイソシアネート (3) の重付加物などが挙げられる。ポリオール (1) としては前記のジオール (1-1) および 3 価以上のポリオール (1-2) などが挙げられる。ポリイソシアネート (3) としては、前記の炭素数 (NCO 基中の炭素を除く、以下同様) 6~20 の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 2~18 の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 4~15 の脂環式ポリイソシアネート、炭素数 8~15 の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など) およびこれらの 2 種以上の混合物などが挙げられる。

【0024】本発明におけるポリウレアとしては、前記のポリイソシアネート (3) とアミン類 (b) との反応物などが挙げられる。アミン類 (b) としては、前記のジアミン (b 1)、3~6 価またはそれ以上のポリアミン (b 2)、アミノアルコール (b 3)、アミノメルカプタン (b 4)、アミノ酸 (b 5)、および b 1~b 5 のアミノ基をブロックしたもの (b 6) などが挙げられる。これらアミン類 (b) のうち好ましいものは、(b 1) (特に 4, 4' ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミンおよびエチレンジアミン) および (b 1) と少量の (b 2) (特にジエチレントリアミン) の混合物である。混合物の比率は、(b 1) と (b 2) のモル比で、通常 100/0~100/10、好ましくは 100/0~100/5 である。

【0025】さらに、必要により反応停止剤を用いてポリウレアの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0026】アミン類 (b) の比率は、ポリイソシアネート (3) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (b) 中のアミノ基 [NHx] のモル比 [NCO]/[NHx] として、通常 1/2~2/1、好ましくは 1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは 1.2/1~1/1.2 である。アミン類 (b) として b 3~b 5 を用いる場合は、(b) 中のアミノ基と水酸基、メルカプト基

10

20

30

40

50

またはカルボキシル基の合計 $[YHx]$ とのモル比 $[NCO]/[YHx]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。モル比を上記範囲にすることで、ポリウレアの分子量が高くなり、耐ホットオフセット性が向上する。

【0027】ポリアミドとしては、ポリカルボン酸(2)とアミン類(b)の重縮合物などが挙げられる。ポリカルボン酸(2)としては、前記のジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられる。アミン類(b)としては、前記のジアミン(b1)、3~6価またはそれ以上のポリアミン(b2)、アミノアルコール(b3)、アミノメルカプタン(b4)、アミノ酸(b5)、およびb1~b5のアミノ基をブロックしたもの(b6)などが挙げられる。

【0028】エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロロヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

【0029】(A)と(B)の数平均分子量の比(MnA/MnB)は、1.6以上でなければならない。好ましくは1.9以上、さらに好ましくは2.1~3.3、特に好ましくは2.3~2.8である。1.6未満では低温定着性を向上させた場合には耐ホットオフセット性が不足し、耐ホットオフセット性を向上させた場合には低温定着性が不足する。(A)の数平均分子量(MnA)は、通常5000以上であり、好ましくは6000~10000、さらに好ましくは6500~60000である。

(B)の数平均分子量(MnB)は、通常1000~5000であり、好ましくは1300~4000、さらに好ましくは1500~3500である。(A)と(B)の重量平均分子量の比(MwA/MwB)は、2.0以上でなければならない。好ましくは2.5~100、さらに好ましくは4.0~70、特に好ましくは5.0~50である。2.0未満では、低温定着性を向上させた場合には耐ホットオフセット性が不足し、耐ホットオフセット性を向上させた場合には低温定着性が不足する。(A)の重量平均分子量(MwA)は、通常5000以上であり、好ましくは6000~100万、さらに好ましくは8000~50万である。(B)の重量平均分子量(MwB)は、通常1000~50000であり、好ましくは1500~20000、さらに好ましくは2000~20000である。(A)と(B)の重量比は通常5/95~60/40、好ましくは8/92~55/45、さらに好ましくは10/90~50/50、特に好ましくは15/85~40/60である。

【0030】本発明における乾式トナーは、ゲル濾過クロマトグラフ法(GPC)で測定した分子量分布において、トナーバインダーが少なくとも2つのピークを有するものであることが好ましい。さらには、GPC測定

で得られる分子量分布において、ピーク分子量2万未満の領域およびピーク分子量3万以上の領域にそれぞれ少なくとも1つのピークを有するものであることが好ましい。ここで、分子量分布はゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(以下GPCと略す)で溶剤としてテトラヒドロフラン(以下THFと略す)を用いて、標準ポリスチレンで分子量の検量線を作成し測定したものである。具体的な分子量測定の条件は以下のとおりである。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A

カラム : TSK gel GMH6 2本 (東洋曹達製)

測定温度 : 25℃

試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液

溶液注入量 : 200μl

検出装置 : 屈折率検出器

なお分子量校正曲線は標準ポリスチレン(分子量842万、448万、289万、109万、35.5万、19万、9.64万、3.79万、1.96万、9.1千、2.98千、870、500)を用いて作成した。

【0031】本発明における乾式トナーにおいて、トナーバインダーを構成する高分子量の縮合系樹脂(A)のSP値(SPA)と低分子量の縮合系樹脂(B)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)は、耐ホットオフセット性の観点から、通常0.1以上であり、好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.3以上である。なお、SP値は公知のFedor's法で算出できる。本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(T_g)は、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の観点から、通常35~85℃、好ましくは45~70℃である。トナーバインダーの貯蔵弾性率として、測定周波数20Hzにおいて10000dyne/cm²となる温度($T_{G'}$)は、耐ホットオフセット性の観点から、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。トナーバインダーの粘性として、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度(T_η)は、低温定着性の観点から、通常180℃以下、好ましくは90~160℃である。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差($T_{G'} - T_\eta$)は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は100℃以下が好ましい。さらに好ましくは90℃以下であり、特に好ましくは80℃以下である。ここで、動的粘弾性の測定条件は以下のとおりである。

装置 : レオメトリックス社(Rheometrics Inc., U. S.

A.) 製RDS-7700IIダイナミックススペクトロメータ

トフィックスチェアー : 25mmΦコーンプレート使

用

測定温度 : 100℃～240℃

測定周波数 : 20Hz (125.6rad/sec)

歪率 : 5%固定

【0032】本発明の着色剤としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、染料としては、スーダンプラックSM、ファーストイエローG、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、プリリアントグリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOPなどが挙げられ、顔料としてはカーボンブラック、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、フタロシアニングリーンなどが挙げられ、磁性粉としてはマグネタイト、鉄黒などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、シアン、マゼンダ、イエローの染料からなる群から選ばれる着色剤やシアン、マゼンダ、イエローの顔料からなる群から選ばれる着色剤である。着色剤の含有量は通常2～15重量%、好ましくは3～10重量%である。また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオール-ビス-ステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、耐熱保存性及び低温での定着時コールドオフセットの観点から、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。また、ワックスの熔融粘度は、耐ホットオフセット性及び低温定着性の観点から、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。トナー中のワックスの含有

量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%、特に好ましくは10～25重量%である。本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御剤の含有量は通常0～5重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。

【0033】乾式トナーは以下の①～③の方法などで製造することができる。

①粉砕トナーの球形化

トナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉砕したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法。

②スプレードライ法

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。

③分散造粒法（例えば 特開平9-15902号公報に記載の方法）

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒（例えば水、水メタノール）に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、球形トナーを得る方法。これらのうち好ましいものは、③分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。また、高分子のポリエステルを得る簡便な方法として、予めイソシアネート基を有するポリエステルとブロック化したアミン類（伸長剤）とを他の構成成分（低分子量のポリエステル、顔料、添加剤など）と共に有機溶剤に溶解分散した後に、水中で分散造粒するとともにこの分散工程から脱溶剤工程の間で伸長反応により高分子量のポリエステルを形成させる方法が好ましい。水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子（α）、界面活性剤（β）などの有機分散剤、無機分散剤（γ）などが挙げられる。（α）としては、ノニオン系水溶性高分子（α-1）、アニオン系水溶性高分子（α-2）、カチオン系水溶性高分子（α-3）などが挙げられる。（α-1）としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、変性ポリエーテルなどが挙げられ

る。(α-2)としては、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロースソーダ塩などが挙げられる。(α-3)としては、ポリスチレン第4級アンモニウム塩、ポリビニルイミダゾリン塩酸塩、ポリアリルアミン塩酸塩などが挙げられる。(β)としては、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなどが挙げられる。(γ)としては、炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末などが挙げられる。分散剤は、2種以上併用して使用することも可能である。分散剤の含有量は、通常0.1~20重量%

、好ましくは、0.5~10重量%である。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、脱溶剤後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。また、洗浄除去の容易さの点から、使用する分散剤は水溶性高分子

(α)、界面活性剤(β)などの有機分散剤が好ましい。
【0034】本発明の乾式トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイ

ト、および樹脂(アクリル樹脂、シリコン樹脂など)により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。本発明における乾式トナーは、公知の各種定着方式で支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着して記録材料とされる。定着方式としては、赤外線ランプ方式、キセノンフラッシュ方式、面状ヒーター方式、加熱ローラー定着方式、熱ベルト定着方式、高周波定着方式などの熱定着方式;圧力定着方式;溶剤定着方式などが挙げられる。好ましくは熱定着方式であり、さらに好ましくはキセノンフラッシュ方式、面状ヒーター方式、加熱ローラー定着方式、熱ベルト定着方式であり、特に好ましくは加熱ローラー定着方式、熱ベルト定着方式である。

【0035】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0036】

【実施例】実施例1

(イソシアネート基含有プレポリマーの合成) 冷却管、 40 攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行い重量平均分子量12000のイソシアネート基含有プレポリマーを得た。

(アミンのブロック化物の合成) 攪拌棒および温度計の 50

ついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物を得た。

(低分子量ポリエステル(の合成) 上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応して、数平均分子量1900、重量平均分子量4000の低分子量ポリエステル(B-1)を得た。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のイソシアネート基含有プレポリマー15.4部、(B-1)64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液とする。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。トナー(1)中のトナーバインダー成分の、Tgは52℃、Tηは123℃、TG'は132℃、ピーク分子量は、4500と70000であった。トナーバインダー中の高分子量のポリエステル

(A-1)の数平均分子量は6000、重量平均分子量は64000であった。MnA/MnBは3.2、MwA/MwBは16であった。トナーバインダー中の(A-1)のSP値(SPA)と(B-1)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)は、0.31であった。評価結果を表1に示す。

【0037】実施例2

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、110℃まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート17部を入れて110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、数平均分子量6500、重量平均分子量72000の高分子量のウ

レタン基含有ポリエステル (A-2) を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 570 部、テレフタル酸 217 部を常圧下、230℃で 6 時間重縮合し、数平均分子量 2000、重量平均分子量 4200 の低分子量のポリエステル (B-2) を得た。(A-2) 200 部と (B-2) 800 部を酢酸エチル 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー

(2) の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (2) を単離した。T_g は 55℃、T_η は 128℃、T_{G'} は 140℃、ピーク分子量は 5000 と 80000 であった。M_nA/M_nB は 3.3、M_wA/M_wB は 1.7 であった。トナーバインダー中の (A-2) の S P 値 (SPA) と (B-2) の S P 値 (SPB) との差 (SPA-SPB) は、0.27 であった。

【0038】(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー (2) の酢酸エチル溶液 240 部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート (融点 81℃、熔融粘度 25 c p s) 20 部、シアニンプルー KRO (山陽色素製) 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製スーパタイト 10) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径 d₅₀ が 6 μ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部にコロイダルシリカ (アエロジル R 972 : 日本アエロジル製) 0.5 部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (2) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.96 であった。評価結果を表 1 に示す。

【0039】実施例 3

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 330 部、イソフタル酸 166 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃で 8 時間反応し、さらに 10~15 mmHg の減圧で 5 時間反応し、数平均分子量 8000、重量平均分子量 35000 の高分子量のポリエステル (A-3) を得た。(A-3) 200 部と実施例 2 記載の低分子量のポリエステル (B-2) 800 部を酢酸エチル 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (3) の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (3) を単離した。T_g は 53℃、T_η は 123℃、T_{G'} は 136℃、ピーク分子量は 5000 と 38000 であった。M_nA/M_nB は 4.0、M_wA/M_wB は 8.3 であった。トナーバインダー中の (A-3) の S P 値 (SPA)

と (B-2) の S P 値 (SPB) との差 (SPA-SPB) は、0.36 であった。

(トナーの作成) トナーバインダー (3) を用いる以外は実施例 2 と同様にして、本発明のトナー (3) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 1 に示す。

【0040】実施例 4

(トナーの作成) ビーカー内に実施例 3 記載のトナーバインダー (3) の酢酸エチル溶液 240 部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート (融点 81℃、熔融粘度 25 c p s) 20 部、シアニンプルー KRO (山陽色素製) 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水 485 部、ポリアクリル酸塩型アニオン系水溶性高分子水溶液 (三洋化成工業 (株) 製キャリボン B) 75 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径 d₅₀ が 6 μ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部にコロイダルシリカ (アエロジル R 972 : 日本アエロジル製) 0.5 部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (4) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 1 に示す。

【0041】実施例 5

(トナーの作成) ビーカー内に実施例 3 記載のトナーバインダー (3) の酢酸エチル溶液 240 部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート (融点 81℃、熔融粘度 25 c p s) 20 部、シアニンプルー KRO (山陽色素製) 4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 r p m で攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水 532 部、変性ポリエーテル型ノニオン系水溶性高分子 (ポリエチレングリコール (M_w 6000) の両末端にスチレン化フェノールエチレンオキシド 25 モル付加物をトリレンジイソシアネートでジョイントした化合物) 28 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 r p m に攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径 d₅₀ が 6 μ m のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部にコロイダルシリカ (アエロジル R 972 : 日本アエロジル製) 0.5 部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (5) を得た。トナー粒子の実用球形化度は 0.97 であった。評価結果を表 1 に示す。

【0042】実施例 6

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素

導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物719部、テレフタル酸352部およびジブチルチンオキシド3部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応し、数平均分子量7800、重量平均分子量30000の高分子量のポリエステル(A-4)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物301部、テビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物481部、テレフタル酸152部、フマル酸106部、ハイドロキノ2部、ジブチルチンオキシド3部を常圧下、200℃で10時間重縮合し、次いで180℃で100mmHgの減圧下に反応させ、酸価が8になった時点で無水トリメリット酸27部を加えて常圧密閉下1時間反応して、数平均分子量2000、重量平均分子量5000の低分子量のポリエステル(B-3)を得た。(A-4)450部と(B-3)550部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(4)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(4)を単離した。T_gは60℃、T_ηは123℃、TG'は135℃、ピーク分子量は6500と38000であった。MnA/MnBは3.9、MwA/MwBは6であった。トナーバインダー中の(A-4)のSP値(SPA)と(B-3)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)は、0.63であった。

【0043】(トナーの作成)ビーカー内に前記のトナーバインダー(4)の酢酸エチル溶液240部、カルナバワックス(融点84℃、熔融粘度23cps)20部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部を用いて、実施例2と同様の方法で、本発明のトナー(6)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

【0044】実施例7

(トナーバインダーの合成)冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物649部、無水ドデセニルコハク酸248部、テレフタル酸153部、ハイドロキノ2部、およびジブチルチンオキシド3部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応し、数平均分子量6700、重量平均分子量34000の高分子量のポリエステル(A-5)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物515部、テビスフェノールAプロ

ピレンオキシド2モル付加物236部、テレフタル酸281部、ジブチルチンオキシド3部を常圧下、200℃で10時間重縮合し、次いで180℃で100mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2になった時点で無水トリメリット酸26部を加えて常圧密閉下1時間反応して、数平均分子量2200、重量平均分子量5700の低分子量のポリエステル(B-4)を得た。(A-5)400部と(B-4)600部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(5)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(5)を単離した。T_gは60℃、T_ηは123℃、TG'は135℃、ピーク分子量は6600と37000であった。MnA/MnBは3.0、MwA/MwBは6.0であった。トナーバインダー中の(A-5)のSP値(SPA)と(B-4)のSP値(SPB)との差(SPA-SPB)は、0.75であった。

【0045】(トナーの作成)前記のトナーバインダー(5)の酢酸エチル溶液240部、カルナバワックス(融点84℃、熔融粘度23cps)20部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部を用いて、実施例5と同様の方法で、本発明のトナー(7)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

【0046】比較例1

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキシド2部を触媒として重縮合し、数平均分子量3700、重量平均分子量8000の比較トナーバインダー(1)を得た。比較トナーバインダー(1)のT_gは57℃、T_ηは136℃、TG'は133℃であった。ピーク分子量は8900であった。

(トナーの作成)ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(1)100部、酢酸エチル溶液200部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、粒径d₅₀が6μmの比較トナー(1)を得た。トナー粒子の実用球形化度は0.98であった。評価結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

10

20

30

40

トナーNo	粉体流動性	耐熱保存性	GLOSS	HOT	帯電性
実施例 1	0.38	20%	130℃	180℃	-14.9 $\mu\text{C/g}$
実施例 2	0.37	19%	150℃	230℃以上	-15.1 $\mu\text{C/g}$
実施例 3	0.37	20%	130℃	180℃	-15.5 $\mu\text{C/g}$
実施例 4	0.39	20%	130℃	180℃	-17.3 $\mu\text{C/g}$
実施例 5	0.39	20%	130℃	180℃	-17.1 $\mu\text{C/g}$
実施例 6	0.40	18%	130℃	190℃	-17.2 $\mu\text{C/g}$
実施例 7	0.39	16%	130℃	180℃	-16.3 $\mu\text{C/g}$
比較例 1	0.35	21%	150℃	160℃	-15.3 $\mu\text{C/g}$

【0048】〔評価方法〕

①粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いて静かさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど静かさ密度は大きい。

②耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

③光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1; キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

④ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセット

が発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

⑤帯電量

トナー1gと電子写真用フェライトキャリア(パウダーテック(株)製; FL961-150)24gとをターブラーシェイカーミキサーを用いて30分間混合し、帯電量をブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカル製)を用いて測定した。

【0049】

【発明の効果】本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。

1. 粉体流動性に優れ、現像性、転写性に優れる。
2. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. カラートナーとした場合の透明性が高く、色調に優れる。